

(54) ELECTRICAL LAMINATE

(11) 1-54039 (A) (43) 1.3.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-82072 (22) 1.4.1988 (33) JP (31) 87p.124950 (32) 21.5.1987
 (71) HITACHI CHEM CO LTD (72) KAZUYUKI TANAKA(6)
 (51) Int. Cl^t. C08J5/24,B32B27/04,B32B27/28

PURPOSE: To obtain the title laminate excellent in dielectric and mechanical properties and low in loss of electrical resistance after boiling, by impregnating bases with a resin composition comprising a copolymer having a carbon-carbon bond in the side chain and a monomer copolymerizable therewith and curing the resin composition.

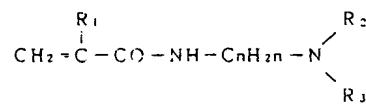
CONSTITUTION: A copolymer (A) having a carbon-carbon unsaturated bond in the side chain is obtained by reacting an unsaturated carboxylic acid (anhydride) (d) with a copolymer obtained by copolymerizing, for example, 0~50mol.% alkyl (meth)acrylate (a) with 10~50mol.% hydroxylalkyl (meth) acrylate (b) and other ethylenically unsaturated monomers (c) [e.g., (α -methyl) styrene] in such amounts that the total of (a)+(b)+(c) is 100mol.%. A resin composition comprising 80~20pts.wt. component A and 20~80pts.wt. monomer (B) copolymerizable therewith (e.g., styrene) is infiltrated into bases such as (C) glass cloth or nonwoven fabric, and cured in the presence of a curing agent, a cure accelerator, a polymerization inhibitor, etc.

(54) ELECTROCONDUCTIVE RESIN MOLDING AND ITS PRODUCTION

(11) 1-54041 (A) (43) 1.3.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-96531 (22) 18.4.1988 (33) JP (31) 87p.109508 (32) 30.4.1987
 (71) SUMITOMO CHEM CO LTD (72) TADAYUKI OMAE(4)
 (51) Int. Cl^t. C08J7/02,C08L33/24,H01B1/20

PURPOSE: To facilitate the formation of the title ionically conductive molding excellent in electroconductivity and processable into a complicated shape, by impregnating a molding obtained by melt-molding an ethylene copolymer comprising ethylene and a specified comonomer or the like with at least one aqueous solution of an inorganic acid, an organic acid or an inorganic metal salt.

CONSTITUTION: 40~90wt.% ethylene (A) is copolymerized with 60~10wt.% at least one dialkylaminoalkyacrylamide comonomer (B) of the formula (wherein R₁ is H or CH₃, R_{2~3} are each a 1~4C alkyl and n is 2~5) and 0~20wt.% at least one different ethylenically unsaturated comonomer (C) selected from among methyl (meth)acrylate, vinyl acetate, dimethylaminoethyl (meth)acrylate, etc. at 100~300°C and a pressure of 500~3,000kg/cm² to obtain an ethylene copolymer of a number-average MW of 5,000~50,000. 100pts.wt. molding obtained by melt-molding this ethylene copolymer is impregnated with at least 10pts.wt. at least one aqueous solution (D) of an inorganic acid, an organic acid or an inorganic metal salt.



(54) PRODUCTION OF MICROPOROUS FILM

(11) 1-54042 (A) (43) 1.3.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-209314 (22) 25.8.1987
 (71) TOKUYAMA SODA CO LTD (72) KUNIYA NAGO(1)
 (51) Int. Cl^t. C08J9/00//B29C67/20,B29K23:00

PURPOSE: To obtain the title film excellent in porosity, air permeability and electrical resistance and suitable as, e.g., a separator of a battery, by melt-molding a mixture of a polyolefin, a filler and a nucleator into a sheet or a film and stretching this sheet or film.

CONSTITUTION: A mixture is obtained by mixing 30~70wt.% polyolefin (A) such as a propylene homopolymer of an intrinsic viscosity of 1.9~3.0dl/g with 70~30wt.% filler (B) of a mean particle diameter of 0.01~5 μ of an inorganic substance such as CaO, Al₂O₃, CaCO₃ or BaSO₄, or an organic substance such as a polyamide or a fluororesin. The mixture is mixed with 0.01~1.0pt.wt., per 100pts.wt. component A, (the same shall apply hereinbelow), nucleator (C) such as 1,3,2,4-(methyl)benzylidenesorbitol, and 0.1~10pts.wt. polyester and/or epoxy plasticizers (D), a fluorinated surfactant, etc. (E) and a liquid or waxy hydrocarbon polymer (F) are optionally added thereto. The resulting mixture is melt-molded into a sheet or a film, and stretched at an area draw ratio of 1.5~30.

⑫ 公開特許公報 (A) 昭64-54042

⑬ Int.Cl.
C 08 J 9/00
// B 29 C 67/20
B 29 K 23:00

識別記号 CES
厅内整理番号 8517-4F
B-8517-4F

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月1日
審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 微多孔性フィルムの製造方法

⑯ 特 頂 昭62-209314

⑰ 出 頂 昭62(1987)8月25日

⑱ 発明者 名郷 訓也 山口県徳山市二ノ井手5043-4

⑲ 発明者 西林 猛 山口県徳山市夜市715-10

⑳ 出願人 徳山曹達株式会社 山口県徳山市御影町1番1号

明細書

(従来の技術及び発明が解決しようとする問題点)

1. 発明の名称

微多孔性フィルムの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1)(a) ポリオレフィンが30~70重量%

(b) 充填材が70~30重量%

及び

(c) 結晶核剤が上記(a)+(b)重量部に対して
0.01~1.0重量部

よりなる混合物をシート又はフィルムに溶融成形し、次いで該シート又はフィルムを延伸することを特徴とする微多孔性フィルムの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、空隙率が著しく改良され、透気性及び透湿性に優れた微多孔性フィルムの製造方法に関する。

ポリオレフィンに粒子径の小さい無機充填材を混合し、溶融成形してフィルムを形成した後、該フィルムを延伸することによって多孔性フィルムを製造する方法が知られている(特開昭49-119970号公報)。このような多孔性フィルムは、その透気性や透湿性を利用して種々の用途に使用されている。中でも、パッテリー用のセバレーター・コンデンサーの隔膜への利用が試みられている。これらの用途に用いられる多孔性フィルムには、細孔径が小さいこと及び空隙率が高いこと等が要求されている。

上記した無機充填材を含んだポリオレフィンから得られる多孔性フィルムの細孔径を小さくし、空隙率を上昇させるためには、微細な無機充填材を多量に配合することが考えられる。しかしながら、微細な無機充填材を多量に配合した場合、無機充填材が2次凝聚を

起こし、却って細孔率が大きくなり、空隙率が低下するといった問題があつた。

(問題を解決するための手段)

そこで、本発明者らは、細孔が小さく、しかも空隙率が大きい很多孔性フィルムを得るべく研究を重ねてきた。その結果、ポリオレフィンと充填材にさらに結晶核剤を加えることによって、得られる很多孔性フィルムの空隙率が向上することを見い出し、本発明を完成させるに至つた。

即ち、本発明は、

(a) ポリオレフィンが30～70重量%

(b) 充填材が70～30重量%

及び

(c) 結晶核剤が上記(a)100重量部に対して
0.01～1.0重量部

よりなる混合物をシート又はフィルムに溶融成形し、次いで該シート又はフィルムを延伸することを特徴とする很多孔性フィルムの製造方法である。

他の共重合可能なモノマーを10重量%以下含む共重合体が好適である。また、上記共重合可能なモノマーも特に限定されず、公知のものが使用出来るが、一般には、炭素原子数2～8のエーオレフィン、特にエチレン、ブテンが好適である。

次に、本発明で用いられる充填材としては、無機充填材及び合成樹脂よりなる合成樹脂充填材等の公知の充填材が何ら制限なく採用される。無機充填材としては、周期律表第ⅠA族、第ⅡA族及び第ⅣB族よりなる群から選ばれた1種の金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩又は硫酸塩等が好適に用いられる。例えば、周期律表第ⅠA族の金属としては、カルシウム、マグネシウム、ベリウム等のアルカリ土類金属であり、第ⅡA族の金属としては、水素、アルミニウム等の金属であり、また第ⅣB族の金属としては、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等の金属が好適である。これらの金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩又は硫酸

本発明で用いられるポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1又はポリメチルベンゼン等のエーオレフィンの単独重合体、エーオレフィンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体及びそれらの混合物等が挙げられる。中でも、本発明の很多孔性ポリオレフィンフィルムの耐熱性と成形性を勘案すると、プロピレンの単独重合体、プロピレンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体及びそれらの混合物が好適である。特に、135℃のテトラリンで測定した極限粘度が1.9～3.0 dl/g、好ましくは2.0～3.0 dl/gのプロピレン単独重合体、プロピレンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体又はこれらの混合物は、フィルム又はシートに成形するときの成形性が良好であるため、本発明に於いて好適に使用される。

上記のエーオレフィンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体は、一般にエーオレフィン、特にプロピレンを90重量%以上含み、

酸塩は特に限定されず用いられる。特に、好適に使用される無機充填材をより具体的に例示すれば、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化アルミニウム、酸化ホウ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム等の炭酸塩；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物；硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩等である。

また、本発明で用いられる充填材として合成樹脂充填材も好適に用いられる。上記の合成樹脂充填材は、軟化温度又は分解温度がポリオレフィンの成形温度より高いもの、好ましくは10℃以上高いものであれば、熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂の別なく公知の合成樹脂が使用可能である。軟化温度又は分解温度がポリオレフィンの成形温度以下の場合には、シート又はフィルムの成形時に該合成樹脂充填材が軟化したり、分解してガスが発生

し、微多孔性とすることができない。ポリオレフィンの成形温度は、通常は200~250℃の範囲から採用される。

本発明に於いて好適に使用し得る合成樹脂充填材を具体的に例示すると、例えば、6-ナイロン、6,6-ナイロン等のポリアミド；ポリ四フッ化エチレン、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体等のフッ素系樹脂；ポリイミド；シリコーン樹脂；フェノール樹脂；ベンゾグアナミン樹脂；或いはステレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等とジビニルベンゼン等の架橋剤との共重合体が好適である。中でも、ポリオレフィンとの界面剝離性が良好であり、延伸により容易に微多孔性とすることができるという理由から、本発明ではシリコーン樹脂が好適に用いられる。

本発明で用いられる上記の充填材は、得られるフィルムを微多孔性とするためには、平均粒子径が0.01~5μmの範囲、さらに

0.01~2μmの範囲であることが好ましい。

前記したポリオレフィンと充填材の配合割合は、ポリオレフィンが80~70重量%、好ましくは40~60重量%であり、充填材が70~30重量%、好ましくは60~40重量%である。充填材の割合が、下限値より少なくなると、得られる微多孔性フィルムの孔形成が十分でなく、目的の空隙率を得ることが出来ない。また、逆に充填材の添加割合が前記上限値より多くなると、シート又はフィルムの成形性が悪くなったり、延伸が十分に行えず空隙率を十分に付与出来なくなる傾向があるので好ましくない。

本発明に於いては、上記したポリオレフィンと充填材に結晶核剤が配合されてなる混合物が成形に使用される。結晶核剤としてはポリオレフィンの造粒剤として使用されている公知の化合物が何ら制限なく使用される。例えば、アルミニウムヒドロキシジp-tert-ブチルベンゾエート、1,3,2,4-ジベンジ

リデン-ソルビトール、1,3,2,4-ジ(4-メチルベンジリデンソルビトール)、1,3,2,4-ジ(エチルベンジリデンソルビトール類；安息香酸アルミニウム、ジ-(ローティ-ブチル安息香酸アルミニウム)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ソーダ、β-ナフトエン酸ソーダ、リン酸ビス(4-メチルフェニル)ソーダ、コハク酸ソーダ、グルタル酸ソーダ、カプロン酸ソーダ、桂皮酸ソーダ、フェニル酢酸アルミニウム等の金属塩類等の有機系結晶核剤を挙げることができる。既中、好適に使用される結晶核剤としてはベンジリデンソルビトール類が挙げられ、特に好ましく使用される結晶核剤は、1,3,2,4-ジ(4-メチルベンジリデンソルビトール)である。

結晶核剤の配合割合は、前記したポリオレフィン100重量部に対して0.01~1.0重量部でなければならず、好ましくは0.05~0.8重量部の範囲である。結晶核剤の割合が

上記範囲より少ない場合には、空隙率増大効果が充分でなく、本発明の目的を達成することができない。また、結晶核剤の割合が前記範囲より多い場合には、成形時に部分流出をきたして膜厚が不均一になったり、又延伸時に切断する等の理由により好ましくなく、経済的に不利である。

本発明に於いては、前記した(a)成分であるポリオレフィン、(b)成分である充填材、及び(c)成分である結晶核剤の3成分でも十分に良好な微多孔性フィルムが得られるが、さらに下記の(d)成分、(e)成分及び(f)成分を適宜組み合わせて添加することが、微多孔性フィルムの製造時の成形性、延伸性及び充填材の分散性が良好となるために好ましい。

(d) ポリエステル系可塑剤及び/又はエポキシ系可塑剤を(a)及び(b)成分の合計量100重量部に対して0.1~1.0重量部
(e) フッ素系界面活性剤、又はシラン系分散剤を(a)及び(b)成分の合計量100重量部に

対して0.01～5.0重量部

(d) 液状又はワックス状炭化水素系重合体を(a)及び(b)成分の合計量100重量部に対して1～10重量部

前記(d)成分、(e)成分及び(f)成分の添加量は、得られる很多孔性フィルムの物性及びシート又はフィルムの成形性に影響を与える場合がある。従って、予め好適な添加量を選択しておくことが好ましい。

上記(d)のポリエステル系可塑剤及びエポキシ系可塑剤は合成樹脂に添加される可塑剤として種々のものが知られている。上記可塑剤はこれらの公知のポリエステル系可塑剤及びエポキシ系可塑剤が特に限定されず用いられる。一般に好適に使用されるものを例示すると下記の通りである。

ポリエステル系可塑剤は一般に炭素原子数4～8の直鎖又は芳香環を有する二塩基酸又は三塩基酸と炭素原子数2～5の直鎖状の二価アルコールをエステル化反応させたものが

好適である。特に好適に使用されるものを具体的に例示すると、セバシン酸、アジピン酸、フタル酸、アセライン酸およびトリメリット酸等の二塩基酸あるいは三塩基酸と、エチレングライコール、プロピレングライコール、ブチレングライコール、ネオペンチルグライコールおよび長鎖アルキレングライコール等よりなるポリエステル化合物で、特にアジピン酸あるいはセバシン酸とプロピレングライコール、ブチレングライコール又は長鎖アルキレングライコールとよりなるポリエステル化合物が好ましく用いられる。

また、エポキシ系可塑剤は、炭素原子数16～18の一塩基性直鎖不飽和酸の二重結合をエポキシ化したものが最も好ましい。特に好適に使用されるものを具体的に示せば、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等で、これらを単独または併用して使用出来る。

また、前記(e)成分のフッ素系界面活性剤は公知のものが特に限定されず使用出来る。特

に好適に使用されるのは、アルキル基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子で置換した炭素原子数6～8のアルキルカルボン酸又はアルキルスルfonyl酸のカリウム、或いはアシモニウム塩からなるフッ素系アニオン界面活性剤；フッ素化アルキル第4級アンモニウムヨウ化物からなるフッ素系カチオン界面活性剤；フッ素化アルキルカルボン酸又はフッ素化アルキルスルfonyl酸と炭素原子数1～4の一価又は多価アルコールとのエステルからなるフッ素系ノニオン界面活性剤等である。

特に好適に使用出来るものを具体的に示せば、例えばフッ素化アルキルカルボン酸又はフッ素化アルキルスルfonyl酸とプロピルアルコール、又はグリセリンとのフッ素化アルキルカルボン酸エステル又はフッ素化アルキルポリオキシエチレンエタノール等のフッ素系ノニオン界面活性剤等を挙げることが出来る。また、シラン系分散剤は、ケイ酸質充填剤の表面処理剤として使用されることが公知

である。該シラン系分散剤としてはこれらの公知の表面処理剤が特に限定されず用いられるが、一般に好適に採用されるものを例示すれば下記の通りである。例えば、一般式 $R_{4-n}Si(OR')_n$ で示されるアルコキシシラン化合物で、式中のRおよびR'がメチル、エチル、プロピル等のアルキル基、nが整数、好適には2又は3であり。特にR、R'がメチル基、エチル基よりなるメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、もしくはジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシランが好ましく用いられる。

さらに、前記(f)成分は液状又はワックス状炭化水素系重合体であれば特に限定されず用いられるが、一般にはポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブレン等の飽和又は不飽和炭化水素重合体が好ましく、これらの炭化水素の末端に水酸基を導入した重合体、更に水素添加したポリヒドロキシ炭化水素重合体が好適に使用出来る。

前記(a), (b), (c)並びに必要により用いられる(h), (i)及び(j)成分の混合は特に限定されず公知の混合方法が採用出来る。例えば、上記各成分を同時に混合機、例えばスーパーミキサー、ヘンシエルミキサー等に添加し混合することも出来るし、上記(h)成分に予め(c)成分、(d)成分、(e)成分及び(j)成分を混合しておき、該混合物に(h)成分を、例えば一軸あるいは二軸のスクリュー抽出機により溶融混練し、押出物を切断してペレットとする方法を採用することも出来る。

上記各成分の混合に際し、目的とする微多孔性フィルムの製造を妨げない範囲において着色剤、滑剤、酸化防止剤、劣化防止剤等の公知の添加剤を加えることはしばしば良好な態様である。

前記混合組成物は、シート又はフィルムに溶融成形後、延伸することで微多孔性フィルムが得られる。

上記の組成物をシート状に成形する方法も

軸方向(横方向)に1.2倍以上、好ましくは1.5倍以上の延伸が好ましく、最も好ましくは1軸方向へ2~5倍及び2軸方向へ2~7倍の延伸をしたもののが好適である。

このようにして得られた微多孔性フィルムは、一般に5~200μの厚みを有する。

こうして得られた微多孔性フィルムは、前記の充填材を含むポリオレフィンのシート又はフィルムの延伸により、充填材の周辺にポリオレフィンと充填材との界面剥離を起こさせて生じた孔を有する。

前記延伸することによって得られた微多孔性フィルムは更に緊張下に熱処理、例えば、100~160℃の温度で熱固定処理し、その後室温まで冷却して目的物とすることが好ましい。また、印刷性や接着性を改良する目的でコロナ放電処理による表面処理を行うことは好ましい態様である。

本発明によるフィルムでは、ポリオレフィンが延伸により分子配向され、或いは更に熱

特に制限されないが、一般にインフレーション成形法やTダイを用いる押出し成形法が好ましい。次に、シート状物を一般的にロール延伸法による一軸延伸、または一軸延伸機、引き続ぎテンダー延伸機、エヤーインフレーション延伸機などにより横方向に逐次に二軸延伸するか、あるいは同時に縱および横方向に延伸する方法が採用される。延伸温度は、一般に常温以上乃至ポリオレフィンの融点以下、特に融点より10~60℃低い温度が好ましい。

延伸倍率は面積延伸倍率で1.5~30倍の範囲であることが好ましい。上記面積延伸倍率は必ずしも2軸方向に延伸されている必要はなく、1軸方向だけの延伸であってもよい。該1軸方向(縦方向)だけに延伸する場合は、一般に1.5~1.2倍、好ましくは、3~7倍の延伸をしたものが好ましい。また2軸方向に延伸する場合は、1軸方向(縦方向)に1.2倍以上、好ましくは1.5倍以上及び2

固定されることにより、フィルム自体の耐熱性が顕著に向上升し、また機械的強度も改善される。特に熱固定を行ったものでは、常温並びに高温時の寸法安定性も顕著に向上升している。

このようにして、空隙率が著しく改善され、良好な通気度及び透湿性を有する微多孔性フィルムが得られる。本発明の方法により得られた微多孔性フィルムは、一般に次のような性質を有する。

微多孔性フィルムは、最大細孔径が5μm以下の連通孔からなる網状構造を有しており、空隙率が30~98%である。このように、本発明では極めて高い空隙率を有する微多孔性フィルムとすることが可能である。特に、前記した充填材として平均粒子径が0.01~2μmのものを使用した場合には、最大細孔径が1μm以下で平均細孔径が0.005~3.0μm且つ上記した高い空隙率を有するフィルムとすることができます。

本発明によって得られる微多孔性フィルムの中でも、上記した最大細孔径が1μm以下のものは、パッテリーのセバレーターとして好適である。このような微多孔性フィルムの通気度は5~30000秒/100cc、好ましくは5~300秒/100ccとすることができ、空隙率は30~98%、好ましくは40~90%とすることができます。また、2モルの過塩素酸リチウムを含むプロピレンカーボネート中の電気抵抗を0.01~100Ω/m、好ましくは0.01~50Ω/mとすることもできる。このような電気抵抗は、パッテリーのセバレーターとしての用途に特に好適な値である。

更にまた、本発明によって得られる微多孔性フィルムには通常は耐水圧が10000~30000H₂Oにも及ぶ性状を有することも出来る。しかしながら、上記の耐水圧を有するような疎水性の微多孔性フィルムが不利になるケースにおいては容易に耐水圧を減

少でき、ほほ0~H₂Oに変化させざることが出来る。例えば、上記疎水性の微多孔性フィルムを、HLBが10~15のノニオン系界面活性剤を少量、例えば、1~3%含む水溶液中に浸漬処理すること、あるいは、上記界面活性剤を本微多孔性フィルムの素材の中にあらかじめ添加して成形することによって前記耐水圧を減少させることも出来る。

(効 果)

本発明の方法によれば、ポリオレフインと充填材にさらに結晶核剤を添加することによって、これを溶融成形した後に延伸して得た微多孔性フィルムの空隙率が向上する。

また、充填材の平均粒子径を選択することにより、パッテリーのセバレーターに好適な通気性及び電気抵抗等の各性質を付与することも可能である。

従って、本発明により得られた微多孔性フィルムはパッテリーのセバレーターとして好適に使用し得る他、コンデンサー、合成皮革、

合成紙、断熱パックの包装紙、殺菌剤パックの包装紙、包帯、手術着、マスク、貼布薬のパックシート、气体の精製用フィルター等の用途に好適に使用される。

(実施例)

本発明を更に具体的に説明するため、以下実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、実施例および比較例に示すフィルムの物性及び判定は、以下の方法により測定或いは判定した値を示す。

- 最大細孔径(μ)：メタノールバブルポイント法により測定した。
- 空隙率(%)：比重測定法により測定した。
空隙率 = (空孔容積/微多孔性フィルムの容積) × 100 (%)
- 通気度(秒/100cc)：JIS-P-8117(ガーレ通気度)により測定した。
- 透湿度(g/m²・24Hr)：JIS-Z-

0208により測定した。

- 耐水圧(H₂O)：JIS-K-6328により測定した。
- 成形性：未延伸のシート又はフィルムを目視及び手でさわって観察し次の判定基準で判定した。
良好……厚さむら、表面凹凸がない状態
やや良好……厚さむら、又は表面凹凸の一方が最少ある状態
不良……厚さむらがあり、表面に凹凸がある状態
- 分散性：延伸して得られたフィルムを目視し、フィッシュアイがあるかないかで判定した。
良好……フィッシュアイがない状態
不良……フィッシュアイが観察される状態
- 延伸性：未延伸フィルムを1軸及び2軸に延伸する際の延伸状態で判定した。
良好……切断、破れが生ぜず、延伸が均

一に行なわれている状態
やや不良……延伸が出来ても一部に未延
部が存在する状態
延伸出来ず……切断、破れが発生し延伸が
出来ない状態

実施例1～17及び比較例1～3

第1表に示すようなポリオレフィン、充填
材、可塑剤、フッ素系界面活性剤又はシラン
系分散剤及び結晶核剤よりなる組成物をスー
パーミキサーで5分間混合した後、二軸押出
機により225℃でストランド状に押出し、
ペレット状に切断した。

得られたペレットを、スクリュー径4.0 mm
、L/D=3.0の押出機に取付けたりップ
間隙0.8 mmのダイより215℃で押出し、内
部が4.0℃の水が循環する直径250 mmの
冷却ロールに接触せしめ2 m/分で引き取り
シート状物を得た。

このシート状物を回転速度の異なる2対の
加熱ニップロール間で115℃にて延伸倍率

4倍に一軸延伸した。更に該一軸延伸フィル
ムを、一軸延伸方向と垂直な方向に145℃
にて延伸倍率2倍になるようにテンダー延伸
機（ブルックナー機製）で延伸し、微多孔性
ポリオレフィンフィルムを得た。

得られた微多孔性ポリオレフィンフィルム
の物性を第2表に示した。

尚、ポリオレフィン、充填材、可塑剤、フ
ッ素系界面活性剤又はシラン系分散剤、結晶
核剤は下記に示す商品を使用した。

ポリオレフィン：

ポリプロピレン；徳山曹連機製、PN-120
(商品名)、密度0.918/g、135
℃のテトラリンで測定した極限粘度
2.38 dl/g、融点166℃

プロピレン-

エチレン共重合体；徳山曹連機製、MS-
624(商品名)、密度0.908/g、135℃のテトラリンで測定した極限
粘度2.28 dl/g、融点163℃。エ

チレン含有量4.7重量%

ポリエチレン；三井石油化学工業機製、高
密度ポリエチレン、ハイゼックス1500J
(商品名)、メルトイインデックス1.3
g/10分

充填材：

炭酸カルシウム；白石工業機製、平均粒子
径0.09 μmのビスコライト-ロ(商
品名)、平均粒子径0.03 μmの白鶴華
0(商品名)

シリコーン樹脂；東レシリコーン機製、
XC99-501(商品名)、平均粒
子径2 μmの球状物

結晶核剤：

1,3,2,4-ジ(p-メチルベンジリデン
ソルビトール)；丸菱油化機製、グル
オールMD(商品名)
ジ-(p-t-ブチル安息香酸)アルミニ
ウム；シエル化学機製
1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール

；丸菱油化機製、YK-1(商品名)
ケイ皮酸ソーダ；和光純業工業機製、一級
試薬

ポリエステル系可塑剤：

アジピン酸系ポリエステル；大日本インキ
化学機製、ポリサイザーW2300
(商品名)

セバシン酸系ポリエステル；大日本インキ
化学機製、ポリサイザーP202(商
品名)

エポキシ系可塑剤：

エポキシ化油；大日本インキ化学機製、エ
ポキサイザーW100BL(商品名)
エポキシ化脂肪酸エステル；大日本インキ
化学機製、エポキサイザーW121
(商品名)

液状、ワックス状炭化水素系重合体；日本
曹連機製、末端水酸化ポリブタジエン
G1-1000(商品名)

フッ素系界面活性剤：

フッ素化アルキルエステル；住友シリーエ
 ム製、フルオラット FC-450
 (商品名)
 パーフルオロアルキル第4級アンモニウム
 ヨウ化物；住友シリーエム製、フル
 オラット FC-135 (商品名)
 シラン系分散剤：
 メタルトリメトキシシラン；東芝シリコン
 製、TSL8113 (商品名)
 ジメチルジメトキシシラン；東芝シリコン
 製、TSL8117 (商品名)

第 1 表 - 1

	ポリオレフィン	充 填 材			可 能 性			
		種類	量 (重量%)	種類	平均粒径 (μ)	量 (重量%)	ポリエステル系可塑剤	エボキシ系可塑剤
							アジピン酸系 ポリエステル (重量部)	セバチエン酸系 ポリエステル (重量部)
実施例 1	ポリプロピレン	40	炭酸カルシウム	0.09	60	2	—	—
〃 2	〃	40	〃	0.09	60	2	—	—
〃 3	〃	40	〃	0.09	60	2	—	—
〃 4	〃	40	〃	0.09	60	2	—	—
〃 5	〃	40	〃	0.09	60	2	—	2
〃 6	〃	40	〃	0.09	60	2	—	—
〃 7	〃	40	〃	0.09	60	2	—	—
〃 8	〃	40	〃	0.09	60	2	—	—
〃 9	プロピレン-エチレン 共重合体	40	〃	0.09	60	2	—	—
〃 10	ポリエチレン	55	〃	0.09	65	—	2	—
〃 11	ポリプロピレン	55	シリコーン樹脂	2	45	4	—	—
〃 12	〃	52	無水シリカ	0.02	48	10	—	—
〃 13	〃	40	炭酸カルシウム	0.09	60	—	2	—
〃 14	〃	40	〃	0.09	60	—	—	2
〃 15	〃	70	〃	0.09	30	—	—	—
〃 16	〃	40	〃	0.05	60	—	—	2
〃 17	〃	40	〃	0.09	60	2	—	—
比較例 1	〃	40	〃	0.09	60	2	—	—
〃 2	〃	40	〃	0.09	60	2	—	—
〃 5	〃	40	〃	0.09	60	2	—	—

第 1 表 - 2

	液状、ワックス状 炭化水素系 重合体 (重量部)	ファニオン界面活性剤	シラン系分散剤	結晶核 剤
実施例 1	4	0.1	—	—
〃 2	4	0.1	—	—
〃 3	4	0.1	—	—
〃 4	4	0.1	—	—
〃 5	4	0.1	—	—
〃 6	4	0.1	—	—
〃 7	4	0.1	—	—
〃 8	—	0.1	—	—
〃 9	4	0.1	—	—
〃 10	—	—	0.1	—
〃 11	2	—	—	—
〃 12	2	—	—	—
〃 13	—	0.1	—	—
〃 14	2	0.1	—	—
〃 15	—	0.2	—	—
〃 16	—	0.1	—	—
〃 17	—	—	0.1	—
比較例 1	4	0.1	—	—
〃 2	4	0.1	—	—
〃 3	4	0.1	—	—

* 可塑剤、被膜又はワックス状族化水素系重合体、アツミ系界面活性剤及びシラン系分散剤の総加量は、ポリオレフィンと充填材との合計量100重量部に対する値であり、結晶核剤の総加量は、ポリオレフィン100重量部に対する値である。

2

手続補正書

昭和62年 9月22日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示

特願昭62-209314号

2. 発明の名称

数多孔性フィルムの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 746

住所 山口県徳山市御影町1番1号

名 称 (318) 徳山曹達株式会社

代表者 尾上 康裕

4. 補正命令の日付 自発

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細 第22頁3行目

「により測定した。」の次行に次の文章を挿入する。

「電気抵抗；板は純白金板、リチウム電池用有機電解質溶液としてプロピレンカーボネート溶液中に2モル%の過塩素酸リチウムを溶解し、25℃, 1kHz の交流下に測定した。」

以 上

特許庁
62.9.22